

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-259885

(43)Date of publication of application : 03.10.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 10/40

(21)Application number : 08-096198

(71)Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY CO
LTD

(22)Date of filing : 25.03.1996

(72)Inventor : TSUKAMOTO HISASHI
KOMATSU SHIGEO
SASAKI JO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the peeling of a graphite layer and improve the life performance of a battery by providing a battery having a negative electrode having graphite, a positive electrode and an organic electrolyte, and providing a specified means between layers of graphite.

SOLUTION: This battery has a negative electrode having graphite, a positive electrode and an organic electrolyte, and an interlayer binding means for mutually binding graphite layers, preferably an organic compound, more preferably a decomposed product of ethylene carbonate, is provided between the graphite layers. Namely, when an organic electrolyte containing ethylene carbonate in the electrolyte is used, for example, a decomposed product of ethylene carbonate is electrochemically produce to suppress the peeling of the graphite layer. In order to enhance the low temperature characteristic of the battery, γ -butyrolactone and/or propylene carbonate are preferably contained in the organic electrolyte.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.10.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 04.04.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3191912

[Date of registration] 25.05.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2000-06420

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 28.04.2000

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-259885

(43)公開日 平成9年(1997)10月3日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/58		H 0 1 M	4/58
	4/02			4/02
	4/04			4/04
	10/40			10/40
				D
				A
				Z
				A
審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 5 頁)				

(21)出願番号 特願平8-96198

(22)出願日 平成8年(1996)3月25日

(71)出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地

(72)発明者 塚本 寿

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(72)発明者 小松 茂生

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(72)発明者 佐々木 丈

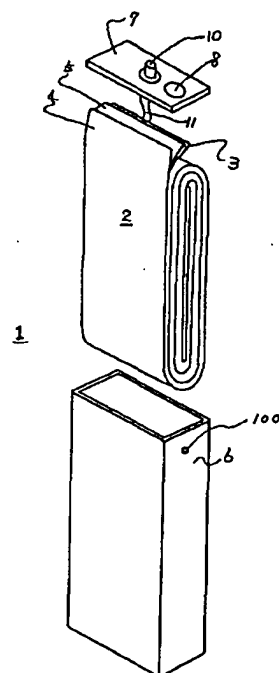
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【要約】

【課題】寿命性能に優れた非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】本発明になる非水電解質二次電池は、グラファイトを有する負極と、正極と、有機電解質とを備えてなり、該グラファイトの層間には、グラファイト層同士を結着する層間結着手段を有してなることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 グラファイトを有する負極と、正極と、有機電解質とを備えてなり、該グラファイトの層間には、グラファイト層同士を結着する層間結着手段を有してなることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 該層間結着手段は、有機化合物であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 該有機化合物がエチレンカーボネートの分解生成物であることを特徴とする請求項1又は2記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 該層間結着手段である有機化合物がポリマー状物質であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】 該有機電解質がγ-ブチロラクトン又は／及びプロピレンカーボネートを含有する有機電解液であることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高エネルギー密度でかつ高い信頼性を有する非水電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子機器の急激な小形軽量化に伴い、その電源である電池に対して小形で軽量かつ高エネルギー密度、更に繰り返し充放電が可能な二次電池開発への要求が高まっている。また、大気汚染や二酸化炭素の増加等の環境問題により、電気自動車の早期実用化が望まれており、高効率、高出力、高エネルギー密度、軽量等の特徴を有する優れた二次電池の開発が要望されている。これら要求を満たす二次電池として、非水電解質を使用した二次電池は、従来の水溶液電解液を使用した電池の数倍のエネルギー密度を有することから、その実用化が待たれている。

【0003】非水電解質二次電池の正極活物質には、二硫化チタンをはじめとしてリチウムコバルト複合酸化物、スピネル型リチウムマンガン酸化物、五酸化バナジウムおよび三酸化モリブデンなどの種々のものが検討されている。

【0004】非水電解質二次電池の負極活物質は、金属リチウムをはじめとしてリチウムの吸蔵・放出が可能なLi-Al合金や炭素材料など種々のものが検討されているが、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素材料は、サイクル寿命の長い電池が得られ、特に炭素材料としてグラファイトを利用したものが主流になっている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、このグラファイトは、有機電解液の溶媒の種類によっては、充放電において、グラファイト層間を構成するグラファイト層

の剥離が顕著に生じることがわかってきた。このグラファイト層の剥離によって、充電効率が著しく低下し、電池としての機能を果たさなくなってしまうといった問題が深刻化してきている。

【0006】そこで、本発明の目的とするところは、グラファイト層の剥離を抑制し、寿命性能に優れた非水電解質二次電池を提供するとともに寿命性能及び低温特性に優れた非水電解質二次電池をも提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明になる非水電解質二次電池は、グラファイトを有する負極と、正極と、有機電解質とを備えてなり、該グラファイトの層間には、グラファイト層同士を結着する層間結着手段を有してなることを特徴とし、該層間結着手段は、有機化合物であることを特徴とし、該有機化合物がエチレンカーボネートの電解生成物であることを特徴とし、該層間結着手段である有機化合物がポリマー状物質であることを特徴とし、そして該有機電解質がγ-ブチロラクトン又は／及びプロピレンカーボネートを含有する有機電解液であることを特徴とし、又はこれらの組み合わせを特徴とする。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明になる非水電解質二次電池は、グラファイトを有する負極と、正極と、有機電解質とを備えてなり、該グラファイトの層間には、グラファイト層同士を結着する層間結着手段を有してなることを特徴とし、該層間結着手段は、有機化合物であることを特徴とし、該有機化合物がエチレンカーボネートの電解生成物であることを特徴とし、該層間結着手段である有機化合物がポリマー状物質であることを特徴とし、そして該有機電解質がγ-ブチロラクトン又は／及びプロピレンカーボネートを含有する有機電解液であることを特徴とし、又はこれらの組み合わせを特徴とする。

【0009】本発明者らは、負極にグラファイトを用い、充放電によってグラファイト層の剥離が生じる原因として、以下のように考えた。すなわち、未だ推測の域をでないが、リチウムが層間に吸蔵される際、溶媒和したリチウムが拡散によってグラファイト層間内に入ろうとする。このとき、これらの溶媒和したリチウムの分子径が層間径よりも同等以下になりにくい又はならないような場合に、溶媒和したリチウムが無理に層間内に入ろうとしてグラファイト層に応力がかかり、もってグラファイト層が剥離してしまうものと考えられる。それならば、層間径よりも小さい分子径あるいは小さくなるような溶媒を用いれば良いことになるが、たとえばγ-ブチロラクトン又は／及びプロピレンカーボネートのような低温特性改善に非常に有効な溶媒が、層間径よりも大きい分子径を有する溶媒和したリチウムを形成するために、使用できなくなってしまう。

【0010】そこで、本発明者らは、層間径よりも同等

以下になりにくい又はならないような溶媒和したリチウムがたとえ層間内に入ろうとしても、グラファイト層とグラファイト層とが層間結着手段によって互いに結着することにより、その進入を阻止するとともにグラファイト層の剥離を極めて良好に抑制できることを見いだした。これにより、層間径よりも大きい分子径を有する溶媒和したリチウムを形成するγ-ブチロラクトン又は/及びプロピレンカーボネート等の有益な溶媒が、サイクル寿命を損ねる等の不利益なしに使用できる。

【0011】この層間結着手段は、リチウムイオンの拡散を阻害することなく、かつ溶媒和したリチウムが容易に進入できる層間隔を維持するとともにグラファイト層の剥離を抑制するものであればよく、有機化合物又は有機高分子化合物に限定されるものではなく、無機化合物、セラミックス等の使用も可能である。

【0012】しかしながら、γ-ブチロラクトン又は/及びプロピレンカーボネートを含有せずに、少なくともエチレンカーボネートとリチウム塩（過塩素酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、六フッ化リン酸リチウム等）とを含有した有機溶液を用い、グラファイト層間に層間結着手段としてエチレンカーボネートの分解生成物を生成させた場合、非常に優れたサイクル特性が得られる。本実施例では、分解生成物の生成方法として、電気化学的に生成させているが、これに限られるものでもない。

【0013】本発明になる層間結着手段である、エチレンカーボネートの電気分解による分解生成物を生成させる場合、有機溶液には、エチレンカーボネートの他にジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の一種又は2種以上のものを含有させてもよい。

【0014】電池として組み立てたときの有機電解液としては、低温特性を高めるのであれば、たとえばγ-ブチロラクトン又は/及びプロピレンカーボネートを含有させればよく、他にエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、アセトニトリル等の一種又は2種以上のものを含有させてもよい。

【0015】加えて、有機電解液の溶質としては、過塩素酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、六フッ化リン酸リチウム等、一般に用いられているもので足りる。

【0016】尚、本発明になる非水電解質リチウム二次電池においては、その構成として正極、負極及びセパレータと非水電解液との組み合わせ、あるいは正極、負極及び有機又は無機固体電解質と非水電解液との組み合わせであっても構わない。

【0017】また、本発明において、グラファイトを有する負極とは、負極のリチウムイオンが吸蔵放出される炭素材料が少なくともグラファイトを主成分とするもの

であり、すなわち、炭素材料が全てグラファイトであってもよいし、グラファイトと他のものとの混合物であってもよい。言うまでもないがグラファイトは、天然（鱗状、鱗片状等）、人造（土状、鱗状、球状、繊維状、かい状、鱗片状等）を問わない。

【0018】

【実施例】以下に、好適な実施例を用いて本発明を詳述するが、本発明の趣旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0019】図1は、本発明になる非水電解液電池の分解斜視図である。図において、1は非水電解液電池、2は電極群、3は正極板、4は負極板、5はセパレータ、6は電池ケース、7はケース蓋、8は安全弁、10は正極端子、11は正極リードである。

【0020】正極板3は、その集電体が厚み20μmのアルミニウム箔であり、それに活物質としてリチウムコバルト複合酸化物部が保持されたものである。正極板は、結着剤であるポリフッ化ビニリデン8部と導電剤であるアセチレンブラック5部とを活物質87部とともに混合してペースト状に調製した後、集電体材料の両面に塗布、乾燥することによって製作された。

【0021】負極板4は、厚み20μmの銅箔からなる集電体の両面に、活物質としてのグラファイト（黒鉛）86部と結着剤としてのポリフッ化ビニリデン14部とを混合しペースト状に調製したものを塗布、乾燥することによって製作された。

【0022】セパレータ5は、ポリエチレン微多孔膜である。また、電解液は、LiPF₆を1mol/l含むエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート=1:1（体積比）の混合液である。

【0023】非水電解質二次電池1は、正極板3、負極板4、セパレータ5からなる渦巻き状の電極群2が電池ケース6に電解液とともに収納された角形リチウム二次電池である。各々の寸法は、正極板3が厚さ180μm、幅29mmで、セパレータ5が厚さ25μm、幅33mmで、負極板4が厚さ220μm、幅31mmとなっており、順に重ね合わせてポリエチレンの巻芯を中心として、その周囲に長円渦状に巻いた後、電池ケース6に収納されている。電池ケース6は、厚さ0.3mm、内寸33.1×46.5×7.5mmの鉄製本体の表面に厚さ5μmのニッケルメッキを施したものであり、側部上部には電解液注入用の孔100が設けられている。

【0024】なお、正極板3は、安全弁8と正極端子10を設けたケース蓋7の端子10と正極リード11を介して接続されている。負極板4は、蓋7の下面に溶接された負極リード（図示省略）と接続している。そして、この電池は、ケース6に蓋7をレーザー溶接して封口される。

【0025】この電池に、前記電解液を4.1g真空注液し、仮の着脱自在の液栓を注液孔に電池が密閉される

ように装着し、0.1CmAの電流で充電し、後に放電させた。このとき、グラファイト層間に本発明で言う層間結着手段を電気化学的に分解生成させた。次に、前記電解液を二次注液し、電池の電解液量をトータルで5.3gとし、注液孔100を封孔して満充電を行った。そして、公称容量900mAhの電池(A)を作製した。

【0026】また、上記同様の構成と手順で電池(B)を作製した。ただし、一次及び二次注液に用いた電解液には、LiPF₆を1mol/l含むエチレンカーボネート：ジエチレンカーボネート：プロピレンカーボネート(1:1:1)の混合溶液を使用した。

【0027】これらの電池(A)、(B)の負極グラファイト層間に層間結着手段を生成させるための充電後、電池(A)、(B)のうち、電池(B)においては、電池ケース長側面に膨らみがみられ、厚みにして約0.8mm膨張した。これは、電解液の分解反応が生じたためである。

【0028】そして、負極グラファイト層間に層間結着手段を生成させるための充電後、満充電した電池

(A)、(B)を0.2CmAで放電し容量確認を行った結果、電池(A)では放電容量が900mAhであったのに対して電池(B)のそれは600mAhであった。この両電池を解体調査してみると、電池(B)の負極グラファイトが脱落しているのが観察された。

【0029】そこで、上記同様の構成及び手順で本発明になる電池(C)を作製した。ただし、一次注液用の電解液としてLiPF₆を1mol/l含むエチレンカーボネート：ジエチレンカーボネート=1:1の混合液とし、二次注液用の電解液としては、LiPF₆を1mol/l含むプロピレンカーボネートの混合液とした。

【0030】電池(C)では、電池(B)のような電池ケースの膨れは電池(A)と同様に見られず、上記と同じ条件で測定した放電容量についても900mAhとなり、電池(A)と同様の結果が見られた。

【0031】さらに、電池(A)、(B)及び(C)について、-20℃における低温放電特性試験を行った。

【0032】

【表1】

	一次注液 の電解液	二次注液 の電解液	25℃の 放電容量 (mAh)	-20℃の 放電容量 (mAh)	膨れ (mm)
電池(A)	1MLiPF ₆ /EC+DEC (1:1)	1MLiPF ₆ /EC+DEC (1:1)	900	0	0
電池(B)	1MLiPF ₆ /EC+PC+DEC (1:1:1)	1MLiPF ₆ /EC+PC+DEC (1:1:1)	600	60	0.8
電池(C)	1MLiPF ₆ /EC+DEC (1:1)	1MLiPF ₆ /PC	900	180	0

【0033】その結果、表1に示すように、電池(A)では放電容量がゼロであり、電池(B)では、プロピレンカーボネートを含有した効果により放電容量が60mAhという結果が得られた。ところが、本発明になる電池(C)では放電容量が180mAhとなり、電池(B)よりもはるかに低温特性に優れていることが示された。

【0034】上記実施例において、正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物を用いる場合を説明したが、リチウムニッケル複合酸化物(LiNiO₂)、二硫化チタンをはじめとして二酸化マンガン、スピネル型リチウムマンガン酸化物(LiMn₂O₄)、五酸化バナジウムおよび三酸化モリブデンなどの種々のものを用いることができる。また、上記実施例として負極に黒鉛を用

いる場合を説明したが、低結晶性の炭素材料においても同様な効果が得られる。

【0035】なお、前記の実施例に係る電池は角形であるが、円筒形、コイン形またはペーパー形等形状はどんなものであってもよい。

【0036】加えて、前記実施例においては、層間結着手段の生成を電池の中で行っているが、正負極板あるいは負極板のみを生成のための有機溶液が満たされた浴の中で形成させた後、電池を組立て、たとえば、低温特性向上に寄与するγ-ブチロラクトン及びプロピレンカーボネートを含有する非水電解液あるいはそれと他の溶媒との混合物を注液して電池を完成させてもよく、その方法はこれらに限定されるものではない。

【0037】言うまでもないが、層間結着手段の生成、

形成又は配設方法等は、層間結着手段の作用効果が果たせれば、上記実施例に限られるものではない。

【0038】

【発明の効果】本発明になる非水電解質二次電池は、グラファイトを有する負極と、正極と、有機電解質とを備えてなり、該グラファイトの層間には、グラファイト層同士を結着する層間結着手段を有してなることを特徴とし、該層間結着手段は、有機化合物であることを特徴とし、該有機化合物がエチレンカーボネートの電解生成物であることを特徴とし、該層間結着手段である有機化合物がポリマー状物質であることを特徴とし、そして該有機電解質がγ-ブチロラクトン又は／及びプロピレンカーボネートを含有する有機電解液であることを特徴とし、又はこれらの組み合わせを特徴とする。

【0039】これにより、充放電時のグラファイト層の剥離が抑制できるので、寿命性能及び寿命性能と低温特

性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第一実施例にかかる非水電解液電池の分解斜視図である。

【符号の説明】

- 1 非水電解質二次液電池
- 2 電極群
- 3 正極板
- 4 負極板
- 5 セパレータ
- 6 ケース
- 7 蓋
- 8 安全弁
- 10 正極端子
- 11 正極リード

【図1】

